

# Über Flotationsversuche mit organischen Materialien

---

## Verkürzte Fassung der INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der  
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Basel

von

GIOVANNI ONORI  
aus Basel

BASEL  
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1952



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

# Über Flotationsversuche mit organischen Materialien

---

## Verkürzte Fassung der INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der  
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Basel

von

GIOVANNI ONORI

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1952

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *T. Reichstein*.

Basel, den 28. Juni 1949.

Prof. Dr. *M. Geiger-Huber*.  
Dekan.

Herrn *Giovanni Onori* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 28. Juni 1949 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 28. Juni 1949 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Über Flotationsversuche mit organischen Materialien*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im anorgan.-chem. Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Diskutiert man den Charakter der Reaktionen, die mit den Wirkungen biologisch aktiver Substanzen verknüpft sind, so wird damit ganz allgemein die Frage der Reaktivität solcher Verbindungen gestellt.

Die Reaktionen organischer Verbindungen sind in der ersten Phase der Reaktion zumeist Koordinationsreaktionen, d. h. es erfolgen Anlagerungen an Koordinationsstellen. Solche können in den klassischen Formeln bereits erkennbar sein, oder aber erst durch Beschreibung mit Hilfe mesomerer Grenzformen deutlich werden.

In vielen Fällen erfolgen innerhalb solcher Koordinationskomplexe Änderungen. Daneben dürfte aber gerade für biologische Reaktionen das bloss Besetzen, beziehungsweise Blockieren von Koordinationsstellen, wie es auch mit jeder Solvation verbunden ist, in Betracht kommen.

Die Koordinationsfähigkeit organischer Verbindungen ist nun umfassender als aus dem einfachen reaktiven Verhalten abzulesen ist. Ein Hinweis hierfür kann aus den zahlreichen Untersuchungen über das orientierte Aufwachsen von organischen Verbindungen auf anorganischen Kristallen entnommen werden<sup>1)</sup>. In diesen Fällen vermögen die Ionen eines anorganischen Kristallgitters organische Verbindungen koordinativ anzulagern. Für solche Grenzflächenverbindungen sind nicht nur, wie *Willems*<sup>2)</sup> gemeint hat, Wasserstoffbindungen verantwortlich zu machen, sondern es können wohl alle Koordinationsstellen, die auch für den Zusammenhalt der organischen Kristalle benötigt werden, hierbei wirksam werden. Die hierfür betätigten Bindungskräfte können sehr schwach sein, doch ist es möglich, dass gerade solche Grenzflächenverbindungen für die biologischen Wirkungen von grosser Bedeutung sind.

Zu vermerken ist, dass anderseits auch die Zahl der Grenzflächenverbindungen sehr viel grösser ist als die Zahl der isolierbaren Verbindungen. Diese Aussage trifft auch zu, wenn man die Molekülverbindungen miteinbezieht, wobei gilt, dass in fast allen Fällen, wo Molekülverbindungen nachgewiesen werden konnten, auch in Form von orientierten Abscheidungen Grenzflächenverbindungen ermittelt wurden.

Aber speziell vielen Beispielen, in denen auf anorganischen Kristallen organische Verbindungen sich abscheiden, sind keine isolierbaren Verbindungen zuzuordnen. Es bedeutet dies, dass in solchen Fällen die Summe der Gitterenergien der einzelnen Komponenten sehr viel grösser ist als die Gitterenergie einer Molekülverbindung.

Weitere Beobachtungen, die für das Studium von Grenzflächenverbindungen verwertet werden können, liegen in den Forschungsergebnissen auf dem Gebiete der Chromatographie organischer Verbindungen und sodann auf dem Gebiete der Flotation vor.

<sup>1)</sup> *J. Willems*, Die Naturwissenschaften **31**, 146, 301, 232 (1943).

<sup>2)</sup> *J. Willems*, Die Naturwissenschaften, Nov./Dez. 1944, und Die Naturwissenschaften **31**, 232 (1943).

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um speziell Erfahrungen über das Verhalten organischer Materialien bei Flotationsversuchen zu sammeln, da auf diesem Gebiete bisher keine Versuche durchgeführt wurden.

### Flotationsversuche mit Harnsäure.

In ersten Versuchen verwendeten wir Harnsäure als zu flotieren- des Material. Diese Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, so dass ohne Schwierigkeiten Flotationsversuche in wässriger Trübe durchgeführt werden können.

Wir ermittelten zuerst das Verhalten von Kristallen (Korngrösse zwischen 0,04 und 0,06 mm) ohne Sammler und fanden, dass bei einer Flotationszeit von 6 Minuten nur 10 % des Materials mit dem Schaum übergehen. Bei Versuchen mit Sammlern wählten wir als erste sammelnde Verbindung Anilin, um zu prüfen, ob eine Oberflächenver- bindung Harnsäure-Anilin die Kristalloberfläche stark hydrophob macht, was sich durch ein leichtes in den Schaum Gehen zu erkennen geben würde.

|                           |                       |
|---------------------------|-----------------------|
| Ohne Sammler. . . . .     | 10,8—11,4% Ausbringen |
| Mit 20 mg Anilin. . . . . | 14,0—14,1% Ausbringen |

Ergebnis: Die Versuche zeigen, dass keine wesentliche Änderung des flotativen Verhaltens eintritt, da mit 20 mg Anilin als Sammler nur 14 % des Materials ausgebracht werden können.

Überraschenderweise zeigt sich in einer zweiten Versuchsreihe bei Verwendung von 8-Oxychinolin als Sammler folgendes Ergebnis:

|                      |                |
|----------------------|----------------|
| 20 mg Oxin . . . . . | 64% Ausbringen |
| 60 mg Oxin . . . . . | 90% Ausbringen |

Wir wiederholten diese Versuche mit einem anderen Harnsäure- material, das alle kristallisierten Anteile von der Korngrösse kleiner 0,06 mm enthält, d.h. gegenüber den vorangegangenen Versuchen also auch Teilchen, die kleiner als 0,04 mm sind.

Erfahrungsgemäss<sup>1)</sup> gehen kleinere Partikel leichter in den Schaum. Dementsprechend fanden wir:

|                        |                |
|------------------------|----------------|
| Ohne Sammler. . . . .  | 28% Ausbringen |
| 20 mg Anilin . . . . . | 55% Ausbringen |
| 20 mg Oxin . . . . .   | 90% Ausbringen |

Ergebnis: Die Sammlerwirkung des 8-Oxychinolins bei der Flota- tion der Harnsäure ist durch diese Versuche sichergestellt.

Um Anhaltspunkte für die Deutung der Versuchsergebnisse zu er- halten, wurden noch Flotationen mit anderen Sammlern durchgeführt.

In einer ersten Serie (Harnsäure kleiner 0,06 mm) wurden mit o-Toluidin, m-Toluidin und p-Toluidin als Sammler für das Ausbrin- gen folgende Werte erhalten:

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| 20 mg o-Toluidin. . . . .  | 37%    |
| 20 mg m-Toluidin . . . . . | 45—47% |
| 20 mg p-Toluidin . . . . . | 45—48% |

<sup>1)</sup> H. Erlenmeyer & W. Theilheimer, Helv. **27**, 1317 (1944).

Angeregt durch die biologische Wirkung des Atophans<sup>1)</sup> — es vermag die Harnsäureabscheidung beim Menschen ganz ungewöhnlich zu steigern — wurde diese 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure als Sammler benützt:

20 mg Atophan . . . . . 22% Ausbringen

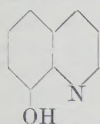
Weiterhin wurde das Piperazin, das ebenfalls in der Medizin bei Gichterkrankungen Verwendung finden kann, auf sein flotatives Verhalten hin untersucht:

20 mg Piperazin . . . . . 30% Ausbringen

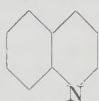
Ergebnisse: o-Toluidin, m-Toluidin und p-Toluidin besitzen schwache Sammlereigenschaften. Atophan und auch Piperazin sind bei der Harnsäure als Sammler wirkungslos.

Untersuchungen über die für die Wirkung des 8-Oxychinolins als Sammler verantwortlichen Strukturaktoren.

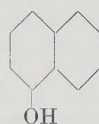
Für die Deutung der Wirkung des 8-Oxychinolins als Sammler bei der Harnsäureflotation war von Wichtigkeit die Überprüfung der sammelnden Wirkung der „Komponenten“ Chinolin und  $\alpha$ -Naphtol.



8-Oxychinolin



Chinolin



$\alpha$ -Naphtol

Flotationsversuche mit diesen beiden „Komponenten“ ergaben folgende Resultate für das Ausbringen:

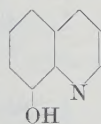
40 mg  $\alpha$ -Naphtol . . . . . 23%

40 mg Chinolin . . . . . 49%

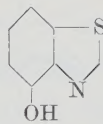
Ergebnis: Weder dem  $\alpha$ -Naphtol noch dem Chinolin kommt eine dem 8-Oxychinolin vergleichbare Sammlerwirkung zu.

Auch mit Phenol (33% Ausbringen), Pyridin (32% Ausbringen), dann auch mit 8-Nitrochinolin (32% Ausbringen) oder 8-Aminoquinolin (30% Ausbringen) konnte keine erhebliche sammelnde Wirkung bei der Harnsäureflotation erzielt werden.

Die Reihe der Flotationsversuche mit Harnsäure wurde mit einem Vergleich der Sammlerwirkungen von 8-Oxychinolin und 4-Oxybenzthiazol<sup>2)</sup> abgeschlossen:



8-Oxychinolin



4-Oxybenzthiazol

20 mg 8-Oxychinolin . . . . . 90% Ausbringen

20 mg 4-Oxybenzthiazol . . . . . 79% Ausbringen

<sup>1)</sup> Neue Deutsche Klinik, Bd. IV, 237 (1930).

<sup>2)</sup> H. Erlenmeyer, J. v. Steiger & W. Theilheimer, Helv. **25**, 241 (1942).

Ergebnis: Das zu 8-Oxychinolin isostere 4-Oxybenzthiazol besitzt, wenn auch in geringerem Masse, ebenfalls sammelnde Eigenschaften.

### Experimenteller Teil.

Apparatur: Sämtliche Versuche wurden mit Hilfe einer Flotationsapparatur ausgeführt, die in Anlehnung an die Angaben von *C. Leaf* und *A. Knoll*<sup>1)</sup> hergestellt worden war. Diese Laboratoriumsapparatur entspricht im wesentlichen derjenigen, welche auch von *J. von Steiger*<sup>2)</sup> und *H. Kam*<sup>3)</sup> beschrieben worden ist. Dieselbe gestattete uns sehr gut, mit Mengen von 0,5—2,0 g Aufgabegut zu arbeiten. Bei gleichen Flotationsbedingungen sind die Werte des Ausbringens bis auf  $\pm 3\%$  reproduzierbar.

Arbeitsweise: Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass alle in der vorliegenden Arbeit angeführten Flotationsversuche nach der im Folgenden beschriebenen Methode durchgeführt wurden. Etwaige kleinere Abweichungen sind in den entsprechenden Tabellen speziell vermerkt.

2,000 g Harnsäure von der Korngrösse kleiner 0,06 mm wurden in einem 10 cm<sup>3</sup> fassenden Wägegläschen mit 2 cm<sup>3</sup> salzsaurer 8-Oxychinolinlösung (= 20 mg Oxin) und 8 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O übergossen, 1 Minute gut durchgeschüttelt und dann 2 Minuten sich selbst überlassen. Innerhalb von 2 weiteren Minuten wurde der Inhalt des Wägegläschens mittels H<sub>2</sub>O aus einer Spritzflasche in die Flotationszelle übergeführt und bis zur eingeritzten Marke oberhalb des Filternutschenrandes H<sub>2</sub>O nachgegeben, so dass das Gesamtvolumen der Trübe 62 cm<sup>3</sup> betrug. Vor dem eigentlichen Flotationsbeginn wurde der Trübe noch ein Tropfen Amylalkohol als Schäumer zugegeben. Nachdem nun der Rührer gestartet und die Zeit des Flotationsbeginnes notiert war, wurde aus einer Bombe ein Stickstoffstrom durch die Trübe geblasen, und zwar derartig, dass innerhalb von 6 Minuten durch Überlaufen des Schaumes 20 cm<sup>3</sup> Spumat in einer 100 cm<sup>3</sup> fassenden Mensur aufgefangen werden konnten. Dabei wurde der Gasdruck an einem an die Apparatur angeschlossenen Manometer verfolgt und aufgeschrieben. Die eigentliche Flotation war jetzt beendet. Der Rückstand in der Auffangschale wurde mit H<sub>2</sub>O weggespült und dem Spumat zugegeben. Mit dem in der Flotationszelle verbliebenen Teil der Suspension (= Berge) wurde mittels Lyphanpapier die pH-Bestimmung vorgenommen. Das im Spumat enthaltene Ausbringen wurde alsdann durch einen Filtertiegel 1G3 (Schott-Jena) filtriert und hierauf 1 Stunde bei 100—110° C getrocknet. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Erkaltenlassen im Exsikkator über Calciumchlorid wurde die Wägung ausgeführt.

Aufgabe: 2,000 g. Ausbringen: 1,808 g = 90,4%.

### Tabellen.

Aufgabegut: Harnsäure, Acid. uric. für wissenschaft. Zwecke, *S. D. Riedel, E. de Haen AG.*;  
Korngrösse zwischen 0,04 und 0,06 mm.

Aufgabe: 2,000 g ( $\pm 0,006$ ).

| Sammler                                                 | Flotationszeit    | Spumat             | Ausbringen | pH    |
|---------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|------------|-------|
|                                                         | 6'                | 20 cm <sup>3</sup> | 11,4%      | 6,5   |
|                                                         | 6'                | 20 cm <sup>3</sup> | 10,8%      | 6,5   |
| 20 mg Anilin . . . . .                                  | 6'                | 20 cm <sup>3</sup> | 14,0%      | ca. 7 |
| 20 mg Anilin . . . . .                                  | 6'                | 20 cm <sup>3</sup> | 14,1%      | ca. 7 |
| Sammlerlösung: 1-proz. wässrige Anilininlösung.         |                   |                    |            |       |
| 20 mg Oxin . . . . .                                    | 6'                | 20 cm <sup>3</sup> | 64,1%      | 6,5   |
| 40 mg Oxin . . . . .                                    | 6 $\frac{1}{2}$ ' | 20 cm <sup>3</sup> | 87,2%      | 6,5   |
| 60 mg Oxin . . . . .                                    | 5 $\frac{1}{2}$ ' | 20 cm <sup>3</sup> | 90,4%      | 6,5   |
| Sammlerlösung: 1-proz. methylalkoholische Oxininlösung. |                   |                    |            |       |

<sup>1)</sup> *C. Leaf & A. Knoll*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 510 (1939).

<sup>2)</sup> *J. von Steiger*, Diss., Basel 1942.

<sup>3)</sup> *H. Kam*, Diss., Basel 1943.

Aufgabegut: Harnsäure, Acid. uric. für wissensch. Zwecke, *S. D. Riedel, E. de Haen AG.*; Harnsäure, reinst, Siegfried, Zofingen; Korngrösse kleiner 0,06 mm.

Aufgabe: 2,000 g ( $\pm 0,006$ ).

| Sammler                                                                                                               | Flotationszeit | Spumat             | Ausbringen | pH        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------|------------|-----------|
|                                                                                                                       | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 27,6%      | 6,5       |
|                                                                                                                       | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 28,4%      | 6,5       |
| 20 mg Anilin . . . . .                                                                                                | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 54,5%      | ca. 7     |
| 20 mg Anilin . . . . .                                                                                                | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 58,2%      | ca. 7     |
| Sammlerlösung: 1-proz. wässrige Anilinlösung.                                                                         |                |                    |            |           |
| 20 mg Oxin . . . . .                                                                                                  | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 90,4%      | 4         |
| 20 mg Oxin . . . . .                                                                                                  | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 89,0%      | 4         |
| Sammlerlösung: 1-proz. salzsaure 8-Oxychinolinlösung. 5 cm <sup>3</sup> 2-n. HCl in 100 cm <sup>3</sup> Lösung.       |                |                    |            |           |
| 20 mg o-Toluidin . . . .                                                                                              | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 36,4%      | 4,5       |
| 20 mg m-Toluidin . . . .                                                                                              | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 46,7%      | 4,5       |
| 20 mg p-Toluidin . . . .                                                                                              | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 47,9%      | 4,5       |
| Sammlerlösungen: 1-proz. salzsaure Toluidinlösungen. 5 cm <sup>3</sup> 2-n. HCl in 100 cm <sup>3</sup> Lösung.        |                |                    |            |           |
| 20 mg Atophan . . . . .                                                                                               | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 22,2%      | ca. 7     |
| Sammlerlösung: 1-proz. sodaalkalische Atophanlösung. 0,98 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in 100 cm Lösung.         |                |                    |            |           |
| 20 mg Piperazin . . . . .                                                                                             | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 30,1%      | 7—7,5     |
| Sammlerlösung: 1-proz. wässrige Piperazinlösung.                                                                      |                |                    |            |           |
| 40 mg Chinolin . . . . .                                                                                              | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 49,3%      | 4—5       |
| 40 mg Chinolin . . . . .                                                                                              | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 51,0%      | 4—5       |
| Sammlerlösung: 1-proz. salzsaure Chinolinlösung. 5 cm <sup>3</sup> 2-n. HCl in 100 cm <sup>3</sup> Lösung.            |                |                    |            |           |
| 40 mg $\alpha$ -Naphtol . . . . .                                                                                     | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 23,8%      | 7         |
| 40 mg $\alpha$ -Naphtol . . . . .                                                                                     | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 21,9%      | 7         |
| Sammlerlösung: 1-proz. alkalische $\alpha$ -Naphtollösung. 4 cm <sup>3</sup> 2-n. NaOH in 100 cm <sup>3</sup> Lösung. |                |                    |            |           |
| 40 mg Phenol . . . . .                                                                                                | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 32,0%      | 6         |
| 40 mg Phenol . . . . .                                                                                                | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 32,8%      | 6         |
| Sammlerlösung: 1-proz. wässrige Phenollösung.                                                                         |                |                    |            |           |
| 20 mg Pyridin . . . . .                                                                                               | 6'             | 20 cm <sup>3</sup> | 30,4%      | 7         |
| 20 mg Pyridin . . . . .                                                                                               | 5½'            | 20 cm <sup>3</sup> | 32,2%      | 7         |
| Sammlerlösung: 1-proz. wässrige Pyridinlösung.                                                                        |                |                    |            |           |
| 40 mg 8-Nitrochinolin . .                                                                                             | 5'             | 20 cm <sup>3</sup> | 32,1%      | ca. 5     |
| Sammlerlösung: 1-proz. salzsaure 8-Nitrochinolinlösung. 5 cm <sup>3</sup> 2-n. HCl in 100 cm <sup>3</sup> Lösung.     |                |                    |            |           |
| 40 mg 8-Aminochinolin . .                                                                                             | 5½'            | 20 cm <sup>3</sup> | 30,0%      | 5—6       |
| Sammlerlösung: 1-proz. salzsaure 8-Aminochinolinlösung. 5 cm <sup>3</sup> 2-n. HCl in 100 cm <sup>3</sup> Lösung.     |                |                    |            |           |
| 20 mg 4-Oxybenzthiazol .                                                                                              | 5½'            | 20 cm <sup>3</sup> | 79,0%      | ca. 3     |
| 40 mg 4-Oxybenzthiazol .                                                                                              | 5½'            | 20 cm <sup>3</sup> | 88,4%      | kleiner 2 |
| 60 mg 4-Oxybenzthiazol .                                                                                              | 5'             | 20 cm <sup>3</sup> | 90,4%      | kleiner 2 |
| Sammlerlösung: 1-proz. salzsaure 4-Oxybenzthiazollösung. 5 cm <sup>3</sup> 2-n. HCl in 100 cm <sup>3</sup> Lösung.    |                |                    |            |           |

### Curriculum vitae.

Am 5. September 1920 wurde ich, *Giovanni Onori*, aus Basel, als Sohn des Schuhmachermeisters Pietro Dante Onori und seiner Gattin Maria geb. Franzon in Basel geboren.

Ich besuchte in Basel die Primarschule, trat dann in das Realgymnasium ein und erwarb dort im Frühjahr 1940 das Maturitätszeugnis.

Im Sommer 1940 begann ich mein Chemiestudium an der Universität in Basel.

Ende des Sommersemesters 1942 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie, im Juni 1944 dasjenige in organischer Chemie.

Im Wintersemester 1944/45 begann ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Hans Erlenmeyer die vorliegende Arbeit, welche im Wintersemester 1948/49 ihren Abschluss fand.

Nach dem Tode meines Vaters im Juni 1942 wurde mein Studium häufig unterbrochen.

Das Nebenfachexamen in Botanik bestand ich bei Herrn Professor Dr. Gustav Senn am 29. Oktober 1943 und dasjenige in physikalischer Chemie bei Herrn Professor Dr. Werner Kuhn am 30. Januar 1947.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: H. Erlenmeyer, A. Hagenbach, G. Senn, F. Bürki, W. Vischer, H. Rupe, W. Kuhn, M. Geiger-Huber, P. Ruggli, M. Reinhard, E. Miescher und P. Huber.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Ganz besonders möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Erlenmeyer, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen und seine grosszügige Unterstützung der Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

---



